

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta strojního inženýrství
Ústav fyzikálního inženýrství

David Škoda

CHARAKTERIZACE 1-D NANOSTRUKTUR METODAMI SPM
CHARACTERIZATION OF 1-D NANOSTRUCTURES BY SPM
METHODS

Zkrácená verze PhD thesis

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství

Školitel: prof. RNDr. Petr Dub, CSc.

Školitel specialista: prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

Oponenti:

Datum obhajoby:

KLÍČOVÁ SLOVA

1-D nanostruktury, rastrovací sondová mikroskopie, uhlíkové nanotrubice, stříbrné nanodráty

KEYWORDS

1-D nanostructures, Scanning Probe Microscopy, Carbon Nanotubes, Silver Nanowires

Dizertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu FSI VUT v Brně, Technická 2, 616 69 Brno

OBSAH

1	ÚVOD	5
1.1	Cíl dizertační práce	5
2	ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	6
2.1	Mikroskopické techniky SPM	6
2.2	Příprava stříbrných nanodrátů	9
3	VÝSLEDKY DIZERTAČNÍ PRÁCE	10
3.1	Studium uhlíkových nanotubic	10
3.1.1	<i>Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopií AFM</i>	11
3.1.2	<i>Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopií STM</i>	13
3.1.3	<i>Měření uhlíkových nanotubic vodivostní mikroskopií AFM</i>	13
3.2	Výroba a studium stříbrných nanodrátů	15
3.2.1	<i>Výroba stříbrných nanodrátů metodou elektrolýzy</i>	16
3.2.2	<i>Geometrická charakterizace stříbrných nanostruktur</i>	16
3.2.3	<i>Měření stříbrných nanodrátů vodivostní mikroskopií AFM</i>	17
3.2.4	<i>Měření optických vlastností stříbrných nanodrátů</i>	19
4	ZÁVĚR	21
	LITERATURA	22
	PUBLIKACE AUTORA	25
5	CURRICULUM VITAE	29
6	SUMMARY	30

1 ÚVOD

Struktury nanometrových rozměrů (nanostruktury) jsou v současné době předmětem velkého vědeckého a průmyslového zájmu. Vzhledem k nepřebernému množství materiálů, ať už anorganických nebo organických, a jejich vzájemných kombinací, metodám příprav a analýz je pro nás tento svět stále velkou neznámou. V současné době jsme teprve na začátku poznání probíhajících fyzikálních procesů, které postupně doplňujeme poznatky získanými komplexními analýzami těchto struktur.

1-D nanostruktury jsou charakteristické tím, že jejich dva rozměry jsou řádově v nanometrech, zatímco třetí rozměr je vysoce převyšuje. Mezi tyto struktury můžeme zařadit nanotrubic, nanodráty a nanorohy. Uhlíkové nanotrubic jsou pro svoji vysokou pevnost a elektrickou vodivost slibným materiálem s využitím v oblasti konstrukce a elektrotechniky. Stříbrné nanodráty nachází svoje uplatnění v elektronice a optoelektronice.

Skupina fyziky povrchů a tenkých vrstev na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně (ÚFI FSI) se v rámci své činnosti zabývá přípravou a analýzou nanostruktur a jejich charakterizací. Metody rastrovací sondové mikroskopie (SPM), dostupné pro skupinu, pomáhají získávat informace o geometrii (topografii), elektrických, optických, magnetických, aj. vlastnostech těchto nanostruktur.

1.1 CÍL DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cílem dizertační práce byla charakterizace již připravených uhlíkových nanotubic, dále zavedení výroby a následná analýza stříbrných nanovláken rastrovacími sondovými mikroskopiemi. Tato práce je propojena s činností na projektu **OBVTUO2005005–RENATA–Výzkum aplikací technologie nanotrubek**, jehož cílem bylo studium a vývoj tenkého povlaku (vrstvy) schopné redukovat radiolokační signaturu vojenské techniky, a projektu **Struktury pro nanofotoniku a nanoelektroniku** (STRUNA) realizujícím základní výzkum materiálů pro budoucí aplikace v optice, nanooptice, optoelektronice (program MŠMT Centra základního výzkumu řešený na ÚFI FSI).

Charakterizace spočívá ve sběru informací o geometrii dané struktury, o její elektrické vodivosti vůči substrátu a optických vlastnostech. Proto byla pro analýzu těchto nanoobjektů vybrána mikroskopie atomárních sil (geometrická charakterizace) a dále nově zprovozněna vodivostní atomární silová mikroskopie (informace o vodivosti), rastrovací tunelová mikroskopie (geometrická charakterizace, informace o vodivosti) a na ÚFI FSI zcela nová mikroskopie blízkého pole (optické vlastnosti).

Ke splnění konečného cíle byly stanoveny jednotlivé postupové dílčí cíle:

- optimalizace nanášení nanostruktur na substrát pro měření metodami SPM (dispergace, opětovná lokalizace),

- zprovoznění rastrovací tunelové mikroskopie pro analýzu uhlíkových nanotubic (Laboratoř AFM mikroskopie a nanoindentace na Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně, mikroskop NTegra Aura [1]),
- zprovoznění modu vodivostní atomární silové mikroskopie (na mikroskopu Auto-Probe CP-R [2]) a mikroskopie blízkého pole (na mikroskopu NTegra Solaris [1]) na definovaných referenčních vzorcích a jejich využití při studiu 1-D nanostruktur (laboratoř skupiny Fyziky povrchů a tenkých vrstev na Ústavu fyzikálního inženýrství),
- realizace aparatury pro výrobu stříbrných (kovových) 1-D nanostruktur a zavedení jejich výroby,
- analýza geometrie stříbrných nanodrátů mikroskopii atomárních sil a vodivostní atomární silovou mikroskopii,
- lokalizace plasmonových polaritonů ve stříbrných nanodrátech využitím mikroreflexní spektroskopie a mikroskopie blízkého pole.

V části 2 je uveden přehled jednotlivých typů sondových mikroskopii použitých pro měření 1-D nanostruktur, nastíněna výroba stříbrných nanodrátů a princip mikroreflexní spektroskopie. Vlastní autorova práce shrnutá v části 3 je zaměřena na analýzu vzorků uhlíkových nanotubic připravených různými výrobními procesy, jejich geometrickou charakterizaci mikroskopii atomárních sil, rastrovací sondovou mikroskopii a měření vodivostní atomární silovou mikroskopii. Dále tato část shrnuje informace o nově zavedené výrobě stříbrných nanodrátů depozicí Ag^+ iontů do šablon tvořených polykarbonátovými porézními membránami a prezentuje výsledky geometrických charakteristik vyrobených nanodrátů, dále vodivostní atomární silové mikroskopie, analýzu mikroreflexní spektroskopii a mikroskopii blízkého pole.

2 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

2.1 MIKROSKOPICKÉ TECHNIKY SPM

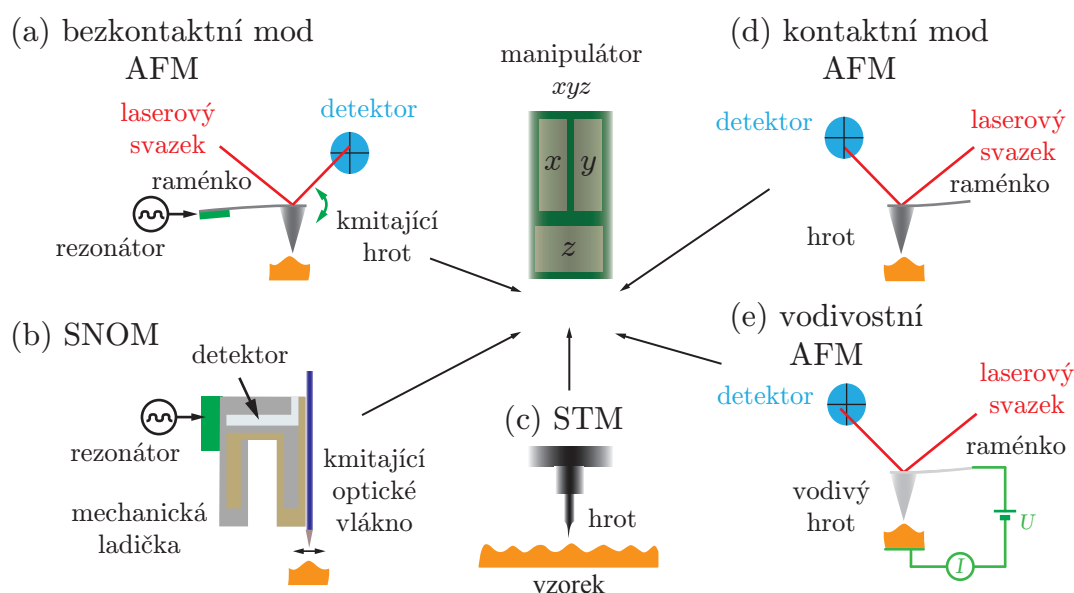
Jak již bylo zmíněno, cílem práce je komplexní studium 1-D nanostruktur, a to uhlíkových nanotubic a stříbrných nanovláken. Především se jedná o geometrickou charakterizaci, měření lokální vodivosti struktur vůči vodivému substrátu a dále o analýzu optických vlastností stříbrných nanodrátů ve smyslu detekce a potvrzení rezonancí lokálních plasmonových polaritonů. Tato měření jsou z převážné většiny proveditelná technikami rastrovací sondové mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy* – SPM). Pro optická měření byla dále využita metoda mikroreflexní spektroskopie.

Rastrovací sondová mikroskopie je souhrnný soubor mikroskopických metod, které získávají informace o povrchu vzorku na základě měření právě probíhající interakce mezi

hrotem a vzorkem, viz obrázek 2.1. Pohybem po povrchu vzorku v diskretních bodech, takzvaným rastrováním, získáváme trojrozměrnou mapu, na které dvě souřadnice tvoří pozici hrotu vůči vzorku a souřadnice třetí představuje hodnoty námi měřené veličiny [3]. Dle typu interakce lze SPM rozdělit na rastrovací mikroskopii tunelovou, atomárních sil, magnetických sil, laterálních sil, elektrostatických sil, aj..

V následujícím textu se velmi zkráceně zaměříme na mikroskopie použité pro charakterizaci 1-D nanostruktur.

Rastrovací tunelová mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy – STM*) pracuje na základě detekce tunelového proudu tekoucího mezi sondou a elektricky vodivým vzorkem, viz obrázek 2.1c. Sonda je tvořena elektricky vodivým tenkým drátem s velmi ostrým hrotem, jenž je obvykle zakončen oblastí s několika atomy.



Obrázek 2.1: Schematický náčrt technik rastrovací sondové mikroskopie: (a) bezkontaktní mod mikroskopie atomárních sil (AFM), (b) mikroskopie blízkého pole (SNOM), (c) rastrovací tunelová mikroskopie (STM), (d) kontaktní mod AFM, (e) vodivostní mikroskopie AFM.

Tato mikroskopie poskytuje informaci o topografii povrchu při velmi vysokých rozlišeních dosahujících až atomární úrovně. Ta je však dále ovlivněna chemickým složením vzorku, respektive odlišnou výstupní prací elektronů na povrchu [4]. Výsledný obraz je tak konvolucí topografie a vodivosti vzorku.

Rastrovací silová mikroskopie zahrnuje všechny typy mikroskopií, které měří vzájemnou silovou interakci mezi sondou a vzorkem. Sondu v tomto případě tvoří velmi ostrý hrot,

jehož konec je charakterizován poloměrem křivosti dosahující hodnot většinou od 1 nm do 100 nm. Hrot se nachází na konci raménka integrovaného na nosnou destičku (anglicky *cantilever*). Na zadní stěně raménka je při optické detekci napařena odrazná vrstva, od které se odráží zfokusovaný laserový svazek do polohově citlivého fotodetektoru (*Position Sensitive PhotoDetector* – PSPD). Změna chování, jakákoliv silová interakce mezi hrotem a vzorkem, se během rastrování promítne do změny výchylky raménka s hrotem a ta je zaznamenána fotodetektořem [3].

Mikroskopie založená na detekci atomárních sil (*Atomic Force Microscopy* – AFM) měří vzájemné silové působení atomů hrotu a vzorku a tvoří základní metodu pro všechny ostatní typy silových mikroskopií. Pro zjednodušený popis vzájemné interakce se používá aproximace Lennard–Jonnesovým potenciálem $w(r)$, který popisuje působení dvou sil vzájemně ovlivňující atomy hrotu a vzorku: dalekodosahové přitažlivé síly úměrné r^{-7} a krátkodosahové odpudivé síly mezi atomy úměrné r^{-13} . Měřením těchto sil získáváme informaci, která charakterizuje výškový profil vzorku – topografii [5].

Dle převažující výsledné síly, která působí na atomy na konci hrotu během měření vzorku, hovoříme buď o kontaktním modu, kdy hrot operuje v oblasti odpudivých sil, přičemž prohnutí raménka charakterizuje topografii povrchu vzorku, viz obrázek 2.1d, nebo o bezkontaktním modu, kdy hrot kmitá v oblasti působení přitažlivých sil a změna amplitudy odráží topografii, viz obrázek 2.1a, popřípadě o semikontaktním modu, kdy hrot kmitá v oblasti jak odpudivých, tak i přitažlivých sil modu AFM [6, 7].

Informace o topografii jsou na ostrých přechodech zkresleny vlivem konvoluce související s tvarem hrotu a jsou nedostatečně kontrastní v případě velmi vysokých anebo naopak malých rozdílů výšek. V důsledku toho se společně s měřením topografie využívá v zobrazování chybového signálu AFM (*Error Signal, Deflection* – DFL), který je definován jako rozdíl mezi okamžitým a nastaveným prohnutím raménka.

Vodivostní atomární silová mikroskopie (*Conductive Atomic Force Microscopy* – CAFM) podává informaci o lokální vodivosti vzorku. V kontaktním modu AFM je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem tak malá, že je možné u elektricky vodivých vzorků po přiložení napětí měřit procházející proud, viz obrázek 2.1e. Velikost tohoto proudu je řádově v pikoampérech a více. Výsledkem měření je tak kromě topografie i mapa lokální vodivosti v místě povrchu vzorku [8]. Z ní je možné stanovit relativní velikost procházejícího proudu a rozlišit méně a více vodivé oblasti. Prakticky je tato metoda velmi časově náročná kvůli potížím zahrnujícím udržení stabilního ohmického kontaktu v závislosti na správné rychlosti posuvu, přitlačné síle a vhodné volbě hrotu.

Mikroskopie blízkeho pole (*Scanning Near-Field Optical Microscopy – SNOM, NSOM*)

je mikroskopická technika kombinující přednosti optické mikroskopie společně s vysokou rozlišovací schopností sondových mikroskopii SPM. Pro optická měření využívá evanescentních vln vznikajících na rozhraních mezi optickou sondou o rozměrech menších než je vlnová délka použitého záření a vzorkem [9]. Protože pro jejich detekci či vybuzení je nezbytné, aby sonda byla přivedena do těsné blízkosti povrchu menší než vlnová délka dopadajícího světla, využívá se pro udržení konstantní vzdálenosti mezi sondou a povrchem detekčních metod mikroskopie AFM a STM, které mají velmi vysokou rozlišovací schopnost jak v horizontálním, tak i vertikálním směru, viz obrázek 2.1b. Výsledné rozlišení je tak omezeno převážně velikostí sondy.

Sonda je tvořena clonou o průměru menším než vlnová délka světla (světlovodné vlákno, dutý hrot AFM) a může být využita jak pro osvit, tak i pro sběr optického signálu. Vzorek je možné osvětlovat a záření detekovat buď v blízkém, nebo dalekém poli. Dle původu vzorku lze použít reflexní mod pro netransparentní a transmisní mod pro transparentní vzorky [9].

Použité mikroskopy SPM

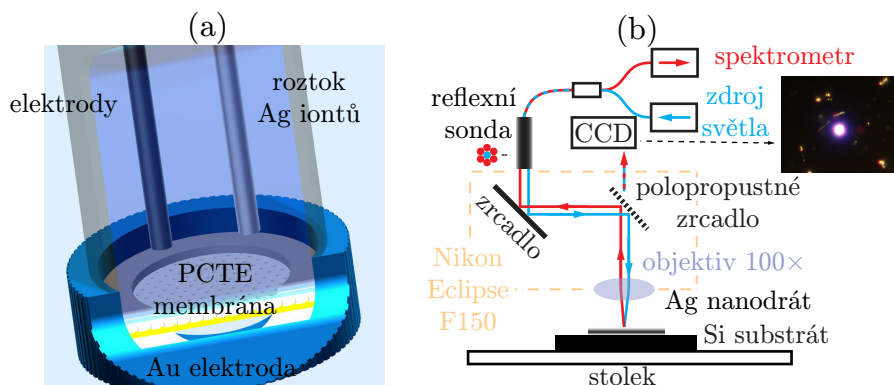
Pro analýzu byly využity mikroskopy AutoProbe CP-R pro měření v kontaktním, bezkontaktním a vodivostním modu AFM [2], pro charakterizaci mikroskopii STM mikroskop Ntegra Aura [1] a Ntegra Solaris [1] pro charakterizaci optických vlastností stříbrných nanodrátek.

2.2 PŘÍPRAVA STŘÍBRNÝCH NANODRÁTKŮ

Pro výrobu stříbrných (kovových) nanodrátek byla na ÚFI zavedena metoda depozice do definovaných šablon – polykarbonátových membrán s průchozími póry definovaných rozměrů. Mechanismem růstu stříbrných nanodrátek je chemický proces elektrolýza, kde díky laterálnímu omezení membránou dochází k růstu nanostruktur [10].

Proto byla sestavena jednoduchá aparatura skládající se z otevřené skleněné trubice se závitem, na kterou se zespodu našroubuje víčko. Mezi dno víčka a konec trubice se vkládají dvě teflonová těsnění a porézní membrána uprostřed. Tato membrána má spodní stranu pokrytu zlatou vrstvou, která tvoří pracovní elektrodu při procesu elektrolýzy. Po kompletaci se do zkumavky nalije roztok s obsahem iontů stříbra a dovnitř se vloží referenční elektroda, viz obrázek 2.2a. Připojením stejnosměrného elektrického napětí započne proces depozice stříbra, které se vylučuje na pracovní elektrodě (katodě). Růst nanostruktur lze ovlivnit těmito parametry: koncentrací zvoleného roztoku, velikostí tekoucího proudu a dobou depozice [VI].

Pro nalezení a vizualizaci stříbrných nanodrátek bylo použito rastrovací elektronové mik-



Obrázek 2.2: (a) Aparatura pro výrobu stříbrných nanovláken, (b) schematický nákres mikrореflexní spektroskopie.

roskopie a pro jejich opětovnou lokalizaci indexových mikroskopických mřížek [11].

Mikrореflexní spektroskopie vyvinutá na ÚFI FSI VUT v Brně byla použita pro potvrzení rezonancí lokálních plasmonových polaritonů stříbrných nanodrátků [12]. Hlavní myšlenkou měření je použití vláknové reflexní sondy pro osvětlení vzorku na určitém místě bílým světlem a sběr odraženého světla v této oblasti a jeho následná analýza. Osvětlovací vlákno připojené ke zdroji světla složeného z halogenové žárovky a deuteriové výbojky je obklopeno šesti sběrnými vlákny přivedených do UV–VIS spektrometru Avantes S–2000. Konec vlákna je přiveden na vstup optického mikroskopu Nikon Eclipse F150, který slouží k lokalizaci nanostruktur, viz obrázek 2.2b.

3 VÝSLEDKY DIZERTAČNÍ PRÁCE

Experimentální část shrnuje poznatky a měření získané studiem geometrie vzorků uhlíkových nanotubic, a to jak atomární silovou mikroskopií rozšířenou o vodivostní měření, tak i rastrovací tunelovou mikroskopií. Pomocí elektrolýzy byly připraveny stříbrné nanodrátky depozicí do polykarbonátových membrán, které byly analyzovány mikroskopií AFM, vodivostní mikroskopií AFM, mikrореflexní spektroskopií a mikroskopií blízkého pole.

3.1 STUDIUM UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC

Při výrobě uhlíkových nanotubic se vzniklé uhlíkové struktury usazují ve formě sazí (angl. *soot*). Měřené vzorky proto obsahují nepřeberné množství různých formací uhlíku počínaje fullereny, pokračující přes jednostěnné, víceštěnné nanotrubice a jejich formování do svazků (angl. *bundles*) a konče mikroskopickými strukturami. Protože se uhlíkové nanotrubice vyskytují převážně ve svazcích, bylo nutné mechanicky rozdrtit dodané prášky

a po smíchání se zvolenou kapalinou rozdispergovat. Takto připravený roztok se nanášel na substrát kápnutím malého množství emulze Pasteurovou pipetou. Po odpaření nosného média byly vzorky připraveny k měření a analýze. V rámci studia uhlíkových nanotubic byl pro analýzu mikroskopíí AFM zvolen leštěný křemík Si(111) s nativní vrstvou oxidu křemíku a pro analýzu mikroskopíí STM a vodivostní mikroskopíí AFM použit vysoce orientovaný pyrolytický uhlík ZYB [13, 14].

Vzorky uhlíkových nanotubic byly dodány ve formě prášků s uhlíkovými nanotubicemi, pořízených v rámci spolupráce s externími pracovišti. Ty se lišily způsobem výroby, stupněm purifikace a mísící kapalinou. Následující tabulka 3.1 označuje jednotlivé typy.

označení vzorku	výrobní metoda	metoda purifikace
CNT-AD	obloukový výboj	
CNT-LA	laserová ablace	
CNT-CVD1	depozice z plynné fáze	
CNT-CVD2	depozice z plynné fáze	mikrofiltrace
CNT-FS	syntéza plamenem	
CNT-SW	laserová ablace	
CNT-MW1	obloukový výboj	
CNT-MW2	obloukový výboj	mikrofiltrace
CNT-MW3	depozice z plynné fáze	
CNT-DW	syntéza plamenem	mikrofiltrace

Tabulka 3.1: Značení a popis vzorků uhlíkových nanotubic měřených mikroskopíí AFM a STM.

Vzhledem k tomu, že jsou nanotrubice z kolektoru většinou vázané na svoje nukleační místo a je třeba je nejprve mechanicky oddělit, zdá se zcela bezpředmětné zabývat se rozložením a analýzou délek nanotubic.

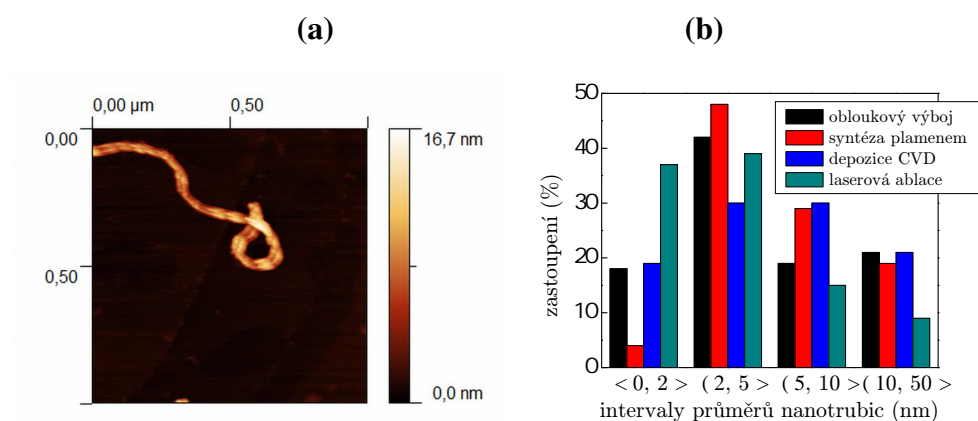
3.1.1 Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopíí AFM

K zobrazení uhlíkových nanotubic byl využit bezkontaktní mod atomárního silového mikroskopu Autoprobe CP-R. Tento mod zabraňuje kontaktu raménka s povrchem nanotrubice, a tudíž nedochází k její přílišné deformaci [15]. Jelikož je poloměr křivosti rastrujícího hrotu srovnatelný s průměrem nanotrubice, nebo je dokonce tento průměr i menší, dochází během zobrazování ke vzniku artefaktů – konvoluci. Ta se projeví odlišnou velikostí hodnoty

průměru nanotrubic v rovině rastrování. Proto je potřeba brát jako styčnou hodnotu hodnotu výšky naměřené nanotrubic.

Změřené průměry uhlíkových nanotrubic, viz obrázek 3.1a, byly rozděleny do čtyř intervalů: $\langle 0; 2 \rangle$ nm, které nejvíce charakterizují jednotěnné uhlíkové nanotrubice SWCNT, intervalu $\langle 2; 5 \rangle$ nm velmi tenké mnohostěnné nanotrubice MWCNT a dvoustěnné nanotrubice (*Double Wall Carbon Nanotubes* – DWCNT). V rozsahu průměrů $\langle 5; 10 \rangle$ nm se nacházejí tenké mnohostěnné nanotrubice MWCNT a od $\langle 10; 50 \rangle$ nm můžeme tyto nanotrubice označit jako tlusté mnohostěnné MWCNT. Nejvyšší hodnota průměru 50 nm byla záměrně zvolena kvůli eliminaci vzájemně spletených svazků nanotrubic a mikrostruktur vzniklých při výrobě uhlíkových nanotrubic [16, 17, 18].

Výška změřených nanotrubic byla stanovena na pěti místech podél její délky a vypočtená střední hodnota použita do grafu reprezentujícího poměrné zastoupení nanotrubic v daném intervalu. Graf na obrázku 3.1b ukazuje rozdělení koncentrací jednotlivých nanotrubic v daných intervalech pro vzorky **CNT-AD**, **CNT-LA**, **CNT-CVD1**, **CNT-CVD2**, **CNT-FS**.



Obrázek 3.1: (a) Uhlíková nanotrubice ze vzorku **CNT-CVD2** (AFM topografie, Auto-Probe CP-R, amplituda kmitání 15 nm), (b) procentuální rozložení uhlíkových nanotrubic dle daných intervalů.

Z daného rozdělení a získaných poznatků během měření lze říci [XXX, XXXIV, XXXV].

- Vzorek **CNT-AD** získaný obloukovým výbojem obsahuje především tenké mnohostěnné a dvoustěnné nanotrubice, které přibližně trojnásobně převyšují výskyt nanotrubic ostatních.
- Vzorek **CNT-LA** připravený laserovou ablací obsahoval vysokou koncentraci fullerenu a velmi malé množství uhlíkových nanotrubic s preferencí jednotěnných společně s dvoustěnnými a tenkými víceštěnnými.
- Vzorky **CNT-CVD1** a **CNT-CVD2** připravené chemickou depozicí z plynné fáze vykazují širokou škálu rozličných typů uhlíkových struktur.

- Vzorek **CNT-FS** získaný žíháním nerezové mřížky uhlovodíkovým plamenem obsahoval vysoké množství tenkých a dvoustěnných uhlíkových nanotrubic.

Jak je z grafu poměrného zastoupení průměrů nanotrubic zřejmé, každá metoda produkuje jistou specifickou oblast nanotrubic. Ty však nejsou konstantního průměru, ale vyskytují se v rámci určitých intervalů, protože v žádném z výrobních procesů není možné udržet dostatečně stabilní depoziční podmínky. Proto nelze očekávat růst nanotrubic stejného průměru a délky, ale spíše preferenční růst nanotrubic v oblasti určitého intervalu průměrů a minoritní podíl v intervalech ostatních.

3.1.2 Geometrická charakterizace uhlíkových nanostruktur mikroskopií STM

Sondu mikroskopu STM tvořil Pt-Ir hrot (v poměru 80% – 20%), který byl stříhán od osy drátu pod úhlem 45° ostrými nůžkami. Všechna měření byla provedena na mikroskopu NTegra Aura za podmínek nízkého vakua dosahujícího hodnoty 3×10^1 Pa.

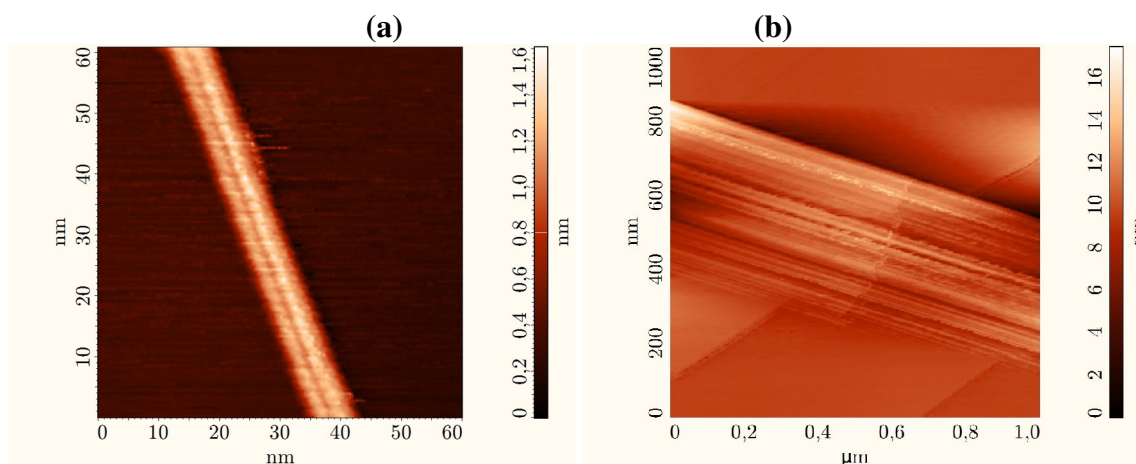
Analýze mikroskopií STM byly podrobeny vzorky **CNT-SW**, **CNT-MW1**, **CNT-MW2**, **CNT-MW3**. Ty v závislosti na výrobním procesu vykazovaly odlišné geometrické a elektrické vlastnosti [19, 20, 21]. Shrnutím měření jednotlivých nanotrubic je možné dojít k následujícím závěrům [XXX, XXXIV, XXXV].

- V důsledku fyzikálního principu STM, kdy je získaný obraz konvolucí topografie a hustoty stavů vodivostních elektronů (související s vodivostí vzorků), nelze brát výšku nanotrubice jako absolutní hodnotu, viz obrázek 3.2a.
- Mikroskopie STM je schopna rozlišit odlišně elektricky vodivé nanotrubice. Nedokáže však v našich podmínkách rozlišit jejich chiralitu.
- Mikroskopie STM dokáže zobrazit jednotlivé příspěvky od vnitřních vrstev vícevěnných uhlíkových nanotrubic a dále defekty v celkové geometrii nanotrubice, viz obrázek 3.2b.

3.1.3 Měření uhlíkových nanotrubic vodivostní mikroskopií AFM

V konfiguraci mikroskopu AutoProbe CP-R začne po přivedení elektrického napětí mezi hrotem a vzorkem protékat elektrický proud řádově v pikoampérech až nanoampérech. Zesílením signálu průchodem přes proudově–napěťový zesilovač s nastavitelným zesílením A v rozsahu 10^3 až 10^{11} VA^{-1} tak v každém bodě dostáváme zprostředkovanou informaci o lokální vodivosti měřeného povrchu. Přepočtový vztah na reálné hodnoty proudu I je definován jako $I = \frac{U}{A}$, kde U je napětí přivedené mezi hrot a vzorek.

Měření lokální vodivosti závisí na udržení dobrého ohmického kontaktu. To je ovlivněno nastavením přitlačné síly hrotu, rychlostí posuvu vzorku vůči hrotu a reakční rychlostí zpětné



Obrázek 3.2: STM obrázek uhlíkové nanotrubičky (a) vzorku **CNT-SW**, (b) vzorku **CNT-MW3**.

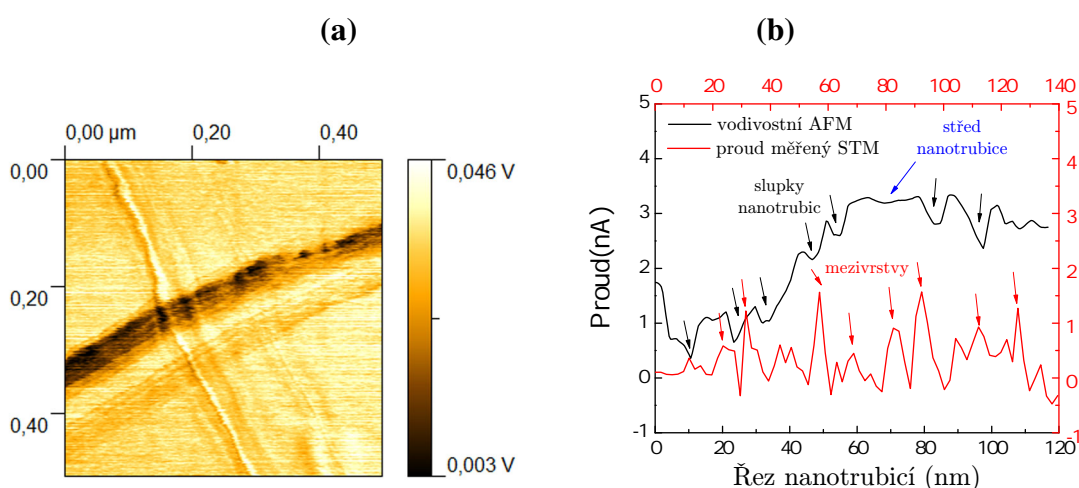
vazby, která udržuje hrot v kontaktu s povrchem. V praxi úspěšný postup, který se osvědčil, spočívá:

- v získání první představy o topografii povrchu bez měření proudu,
- ve zpomalení pohybu hrotu vůči vzorku a zvýšení rychlosti reakce zpětné vazby,
- v nastavení zesilovače na hodnotu $A = 10^5 \text{ VA}^{-1}$, v pomalém zvýšení zesílení a napětí mezi hrotem a vzorkem na hodnotu maximálně $U = \pm 3 \text{ V}$,
- v nastavení optimální velikosti přitlačné síly na vzorek při daném napětí,
- v optimalizaci parametrů přitlačné síly, rychlosti reakce zpětné vazby, rychlosti posuvu hrotu po vzorku, polaritě napětí, hodnoty zesílení a filtrace signálu v průběhu měření,
- ve změně počtu bodů v rastru z 256×256 na 128×128 anebo 64×64 ,
- v porovnání podobnosti obrazu proudu s doplňujícími signály AFM v případě nehomogenního vzorku nebo vzorku s drsnějším povrchem.

Pokud změna výše těchto parametrů nevede ke zlepšení měření, je nutné vyměnit hrot. Z nabytých zkušeností lze říci, že z deseti hrotů je nejméně jeden funkční. Pro vodivostní měření se osvědčily hroty s pokrytím Au a Pt-Ir. Přivedení elektrického napětí mezi hrot a vzorek způsobuje zkreslení profilu topografie vlivem elektrostatické síly působící na hrot, dále otupení hrotu, v některých případech i odtržení částí vodivého povlaku hrotu. Pro každý hrot jsou potřeba jiné parametry rastrování, hodnota zesílení, velikost a polarita napětí. Proto je nutné brát naměřené hodnoty jako relativní čísla a nikoliv absolutní.

Analýze vodivostní mikroskopie AFM byly podrobeny vzorky **CNT-LA** o průměru přibližně 2 nm, **CNT-CVD2** o průměru 12 nm. Vlivem konvoluce je jejich průměr v laterálním směru několika násobně větší. Ze získaných poznatků lze vyvodit následující závěry [XXXIV, XXXV].

- Při vodivostním měření tenkých nanotubic není možné rozpoznat příspěvky od jednotlivých spodních vrstev.
- Pro tlusté nanotubice je možné vodivostní mikroskopií AFM rozpoznat příspěvky k lokální vodivosti od jednotlivých spodní vrstev, viz obrázek 3.3a.
- Průběh vodivosti u nanotubic je analogický s obrázkem topografie STM, viz obrázek 3.3b.
- Rozlišení vodivostní atomární silové mikroskopie se pohybuje řádově v desítkách nanometrů.



Obrázek 3.3: (a) Proudová mapa charakterizující uhlíkovou nanotubici **CNT-CVD2**. Z ní jsou patrné změny vodivosti na povrchu nanotubice způsobené interakcí spodních vrstev. Snímáno mikroskopem AutoProbe CP-R s parametry: hrot CSG10/Au, přitlačná síla 15 nN, $U = 9$ V, $A = 10^{11}$, rychlost 0,25 řádku s^{-1} , zpětná vazba 2, 1. (b) Graf průběhu vodivosti v řezu u nanotubice **CNT-CVD2** (černá) a **CNT-MW2** (červená). Šipky vyznačují místa slupek a mezivrstev.

Pokovením hrotu u CAFM dochází k nárůstu jeho poloměru křivosti a tím i snížení rozlišení ve vertikálním směru. U velmi tenkých nanotubic proto není možné rozpoznat detailnější struktury a změny vodivosti. Z uvedených měření a poznatků lze tedy říci, že rozlišení vodivostní atomární silové mikroskopie dosahuje řádově desítek nanometrů. U nanotubic mnohostěnných je však možné dospět ke stejným poznatkům. Úplná korelace výsledků mezi vodivostní mikroskopií AFM a mikroskopií STM však nebyla doposud plně prokázána [22].

3.2 VÝROBA A STUDIUM STŘÍBRNÝCH NANODRÁTŮ

Obecně lze říci, že depozicí materiálu do připravených šablon se dají připravit nanostruktury kovů a polovodičů definovaných tvarů, daných průměrů a délky. Ty pak mohou nalézt

svoje uplatnění v biomedicíně, optoelektronice, polovodičovém průmyslu anebo jako detektory u čidel.

3.2.1 Výroba stříbrných nanodráťů metodou elektrolýzy

Pro depozici stříbrných nanodráťů bylo využito galvanostatu. Ten udržuje během procesu vylučování Ag^+ iontů na pracovní elektrodu konstantní elektrolytický proud. Parametry růstového procesu v aparatuře, ke kterým patří koncentrace roztoku, velikost elektrolytického proudu a doba depozice, byly určeny na základě stanovené hmotnosti Ag na makrostrukturách. Tyto hodnoty pak byly upraveny pro výrobu nanodráťů.

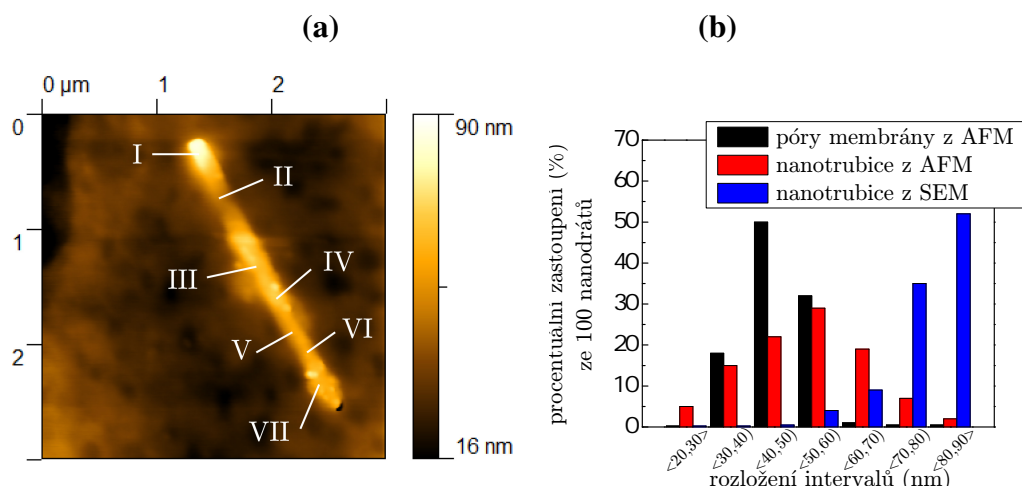
V elektrochemii je vylučování kovů popsáno Faradayovými zákony [23, 24], které stanovují velikost vyloučené hmotnosti m v závislosti na době depozice t a procházejícího elektrického proudu I . Vylučovací rychlost tak byla stanovena na základě stanovené hmotnosti vyloučeného stříbra na snadno měřitelných strukturách pro různé koncentrace roztoků. Jako nejvhodnější byla vybrána koncentrace o hodnotě 50 mmol l^{-1} , elektrolytický proud zvolen $I = 1 \text{ mA}$ a depoziční čas pro vyloučení Ag o hmotnosti přibližně $6 \times 10^{-5} \text{ g}$, která odpovídá zaplnění membrány, byl spočten na 100 s. Skutečná doba depozice byla 120 s.

Při depozici byly využity polykarbonátové membrány firmy Sterlitech o průměru pórů $d = 50 \text{ nm}$ s nepravidelným rozmístěním na povrchu [25]. Jejich koncentrace dosahovala $8,8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (výrobce udává hodnotu $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$). Průměr membrány činí 2,54 cm, její tloušťka $6 \mu\text{m}$ a je elektricky nevodivá, aktivně se využívá v naší aparatuře kruh o průměru 1 cm.

3.2.2 Geometrická charakterizace stříbrných nanostruktur

Geometrie stříbrných nanostruktur byla analyzována mikroskopií AFM a elektronovou mikroskopií SEM. Po rozpuštění membrány v trichlormetanu (chloroform) je vhodné nanodráty nejprve roztřepat v ultrasonické lázni, abychom docílili jejich oddělení od substrátu. Průměry nanodráťů byly stanoveny jak mikroskopií AFM, viz obrázek 3.4a, tak i SEM a srovnány s měřením průměru pórů membrány.

Z grafu na obrázku 3.4b je černou barvou naznačeno rozdělení průměrů membrány měřené bezkontaktní metodou mikroskopie AFM. Toto rozdělení má svoji maximální hodnotu v intervalu $\langle 40, 50 \rangle \text{ nm}$, což odpovídá parametrům výrobce [25]. Data vyhodnocená z měření nanodráťů mikroskopem AFM jsou v grafu zobrazena červenou barvou. Nejvíce nanodráťů tak spadá do intervalu průměrů $\langle 50, 60 \rangle \text{ nm}$, který byl stanoven z měření jejich výšky. To lze vysvětlit deformací (roztahením) pórů v membráně během růstu struktur. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky publikovanými jinými autory, kteří uvádějí, že jimi změřené nanodráty mají přibližně o 10 % větší průměr než je průměr pórů [26, 27].



Obrázek 3.4: (a) Topografická mapa AFM osamělého nanodrátu lokalizovaného mikroskopii SEM. Měřeno kontaktním mode AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: AFM, hrot CSG10/Au, přitlačná síla 6 nN, rychlost posuvu 1 řádek s^{-1} , zpětná vazba 0, 40. b) Graf rozložení průměrů pórů a nanodrátů získaný měřením na membránách, respektive nanodráttech.

Rozložení nanodrátů změřených elektronovou mikroskopii odpovídá modrá barva v grafu s maximumem v intervalu $\langle 80, 90 \rangle$ nm. Tato hodnota je ovlivněna rozlišovací schopností mikroskopu, který není určen pro analýzu oblasti rozměrů řádově desítek nanometrů, ale slouží spíše pro identifikaci a lokalizaci struktur na povrchu substrátu.

Rozložení délek nanodrátů je opět jako u uhlíkových nanotubic spíše zavádějící informací díky způsobu jejich přípravy. Doposud však nebyla pozorována nanostruktura kratší než 2 μm .

3.2.3 Měření stříbrných nanodrátů vodivostní mikroskopii AFM

Stříbrné nanodráty byly podrobeny analýze vodivostní mikroskopii AFM, která měří lokální vodivost vzorku v oblasti hrotu. Na substrát vysoce vodivého křemíku Si(111) byla elektricky vodivým lepidlem přilepena zlatá indexová mřížka, aby bylo možné identifikovat a přesně určit polohu nanosených nanostruktur vzhledem ke značkám na mřížce [11].

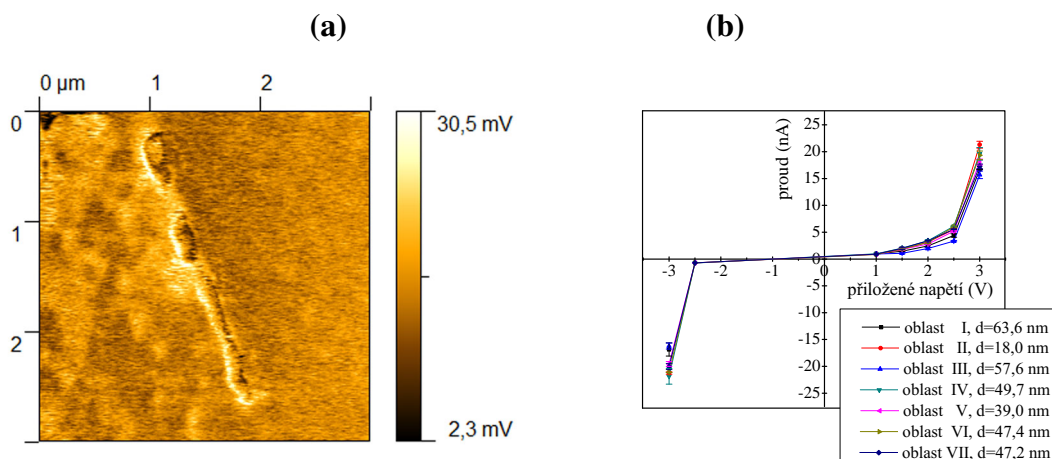
Obrázek 3.4a představuje výškovou mapu AFM osamělého stříbrného nanodrátu. Nanodrát má délku 2,6 μm . Průběh jeho výšky (průměr) a šířky (ovlivněná konvolucí hrotu) není konstantní, hodnoty změřené v sedmi hlavních oblastech jsou uvedeny v tabulce 3.2. Nanodrát byl lokalizován na povrchu zlaté indexové mřížky, kterou je proto nutné považovat za substrát. Její odpor vůči odporu nanodrátu lze považovat za zanedbatelný a dostatečně vodivý vůči přívodní elektrodě.

Tato stříbrná struktura byla analyzována vodivostní mikroskopii AFM při různých

Bod	I	II	III	IV	V	VI	VII
Výška (nm)	65,9	18,0	57,6	49,7	39,0	47,4	47,2
Šířka (nm)	191	173	242	202	175	199	235

Tabulka 3.2: Změřené průměry nanotrubičky v sedmi různých místech vyznačených na obrázku 3.4a.

hodnotách elektrického napětí, protože mikroskop AutoProbe CP-R nedovoluje přímo měřit proudově napěťovou spektroskopii, tedy I – V charakteristiky. S ohledem na stabilitu ohmického kontaktu bylo zvoleno napětí rozmezí $\langle -3, 0, +3, 0 \rangle$ V. Měření vodivosti při různých napětích nám tak dalo informaci o vodivosti v jednotlivých oblastech nanodrátu [29], viz obrázek 3.5a. Z podrobnějšího studia vodivostních map vyplývá, že vodivost Ag nanodrátu souvisí buď s průměrem nanotrubičky, kdy se se snižujícím poloměrem zmenšuje i vodivost drátu, nebo s přítomností boulí, vzniklých při procesu elektrolýzy na povrchu struktury [28].



Obrázek 3.5: (a) Vodivostní mapa stříbrného nanodrátu pro $U = -3, 0$ V. Měřeno kontaktním mode AFM mikroskopu AutoProbe CP-R s parametry: hrot CSG10/Au, $A = 10^6$, přítláčná síla 7,5 nN, rychlost posuvu 0,2 řádku s^{-1} , zpětná vazba 1,5. (b) Graf vodivosti sedmi různých oblastí na povrchu nanodrátu.

Graf na obrázku 3.5b ukazuje závislost protékajícího proudu (měřeného relativně) na napětí přivedené mezi hrot a vzorek. Jednotlivá data byla získána ze sedmi oblastí vyznačených na obrázku 3.4a. Z průběhu je patrné, že oblasti II, IV, V a VI vykazují o něco vyšší relativní vodivost než oblasti I, III a VII. To je způsobeno jednak menším průměrem nanodrátu v těchto oblastech (oblast II a V) a dále přítomností stříbrných boulí na povrchu (oblast IV). Průběh vodivosti je pro všechny oblasti přibližně stejný a ze samotného měření vyplývá, že vodivostní mikroskopie AFM je velmi citlivá na změnu vodivosti na vzorku.

Graf příčné vodivosti zobrazené na obrázku 3.5b vykazuje polovodičový charakter [29, 30].

3.2.4 Měření optických vlastností stříbrných nanodrátů

Pro měření optických vlastností stříbrných nanodrátů byla použita metoda mikroreflexní spektroskopie a mikroskopie blízkého pole. Dopadem elektromagnetického záření dochází k jeho interakci na rozhraní nanostruktury a okolního prostředí (vzduchu). Jeden z důsledků této interakce může být vznik kolektivních oscilací elektronů v nanodrátu – lokalizovaných plasmonových polaritonů. V případě 1-D nanostruktur lze, v závislosti na jejich rozměrech, pozorovat jak příčné, tak i podélné rezonance lokalizovaných plasmonů.

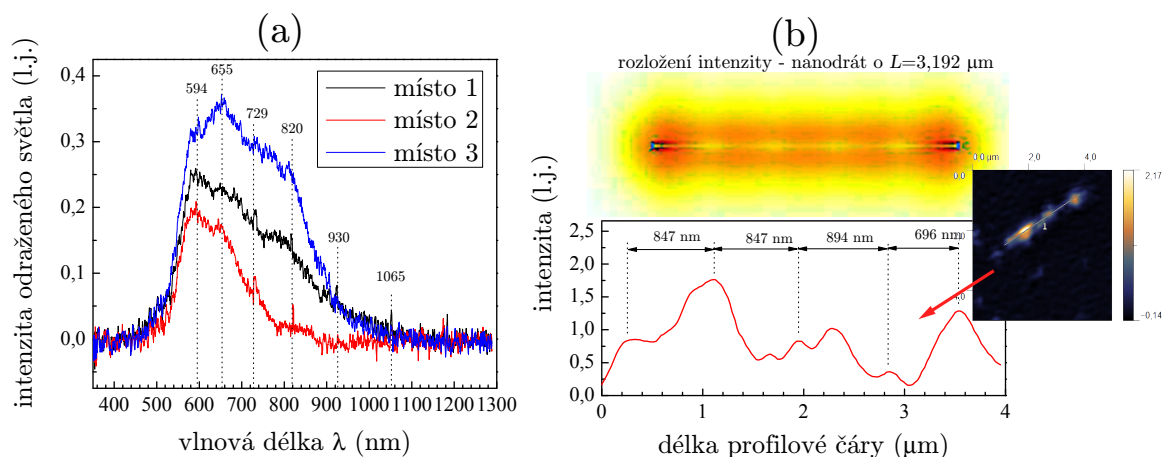
Osvětlení nanodrátu polychromatickým (bílým) světlem a snímáním odraženého záření ze struktury a jeho rozložení do jednotlivých vlnových délek tak poskytlo informaci o vlnových délkách jednotlivých vyzářených plasmonů. V případě podélného modu, který je pro dlouhé nanodráty preferenční, lze chování elektromagnetické vlny přirovnat ke stojatému vlnění. Transverzální rezonance nastávají pro podstatně kratší vlnové délky [31].

Mikroreflexní spektroskopie byla využita pro nalezení rezonancí lokalizovaných plasmonových polaritonů. Po osvětlení struktur bílým světlem bylo vyzářené spektrum snímáno spektrometrem a dále analyzováno. Bylo zjištěno, že detekce plasmonových rezonancí osamocených nanodrátů je v dané konfiguraci pro malý zisk (malý odstup signálu vůči šumu) neproveditelná.

Shluky nanodrátů, díky sběru dat z větší plochy, vykazují vyšší zisk a byla naměřena spektra, v kterých se objevilo několik vzájemně od sebe posunutých píků [32, 33]. Šířka píků lokálních maxim naznačuje, že rezonance nenastávají pouze pro jednu vlnovou délku, ale pro určité její okolí. Tabulka 3.3 uvádí intervaly jednotlivých vlnových délek a k nim dopočtené odpovídající intervaly délky nanodrátu a vybrané reprezentativní vlnové délky, které nejlépe vystihují rezonance lokalizovaných plasmonových polaritonů. K těmto hodnotám bylo vypočteno číslo m_{vyp} a z něho stanoveno číslo modu m .

$\frac{(\lambda_{i-1})}{\text{nm}}$	$\frac{(\lambda_i)}{\text{nm}}$	$\frac{(L)}{\text{nm}}$	$\frac{\lambda_{i-1}}{\text{nm}}$	$\frac{\lambda_i}{\text{nm}}$	$\frac{L}{\text{nm}}$	m_{vyp}	m
(636, 662)	(587, 605)	(2 591, 6 206)	655	594	3 189	10,7	11
(720, 754)	(636, 662)	(2 173, 4 109)	729	655	3 226	9,8	10
(800, 828)	(720, 754)	(2 760, 5 418)	820	729	3 285	9,0	9
(915, 932)	(800, 828)	(2 824, 4 354)	930	820	3 446	8,4	8
(1040, 1065)	(915, 932)	(3 248, 4 451)	1065	930	3 668	7,2	7

Tabulka 3.3: Intervaly poloh píků lokalizovaných plasmonových rezonancí (λ_i), reprezentativní vlnové délky λ_i a čísla m rezonančních módů.



Obrázek 3.6: (a) Spektroskopická data získaná měřením trsu Ag nanodrátů mikroreflexní spektroskopií, (b) řez intenzitou odraženého světla nanodrátu (SNOM) a simulace intenzity provedená v programu Comsol (Ing. Lukáš Břínek).

Mikroskopie blízkého pole byla uspořádána v konfiguraci osvitový transmisní a reflexní mod [XII]. Do vlákna bylo zavedeno laserové záření o vlnové délce $\lambda = 532 \text{ nm}$ a sběr intenzity vyzářeného světla byl prováděn v dalekém poli pomocí fotonásobičů.

Stříbrné nanodráty o průměru 50 nm byly naneseny na průhledný křemíkový substrát. Analýza byla provedena na stříbrném nanodrátu o délce přibližně $3,28 \mu\text{m}$. Profil rozložení intezity podél osy symetrie, viz obrázek 3.6b, vykazuje sedm lokálních maxim. Pro ověření rozložení intenzity v nanodrátu byla provedena simulace. Navržená struktura je ideální nanodrát-válec o průměru 50 nm a délce $6\lambda = 3,192 \mu\text{m}$, který je vystaven osvitu evanescentními vlnami (osvit blízkým polem). Vyzářená intenzita je detekována v dalekém poli, viz obrázek 3.6b.

Z porovnání výsledku simulace s intenzitou naměřeného nanodrátu o délce $3,28 \mu\text{m}$ je možné odhadnout polohu lokálních maxim na povrchu nanodrátu, které odpovídají rezonanci lokalizovaného povrchového plasmonu [32, 31]. Různá velikost intenzity lokálních maxim lze přisoudit reálnému povrchu nanodrátu [XXXI].

Optická měření stříbrných nanostruktur potvrzují vznik rezonancí lokálních plasmonových polaritonů. Jejich přítomnost byla potvrzena na trsu nanodrátů, kde detekované vlnové délky odpovídají jednotlivým rezonančním modům lokálních plasmonových polaritonů [31, 32]. Srovnání experimentálních výsledků se simulacemi ideálního nanodrátu vykazuje značnou podobnost v rozložení intenzity elektromagnetického pole na povrchu nanodrátu změřenou mikroskopií SNOM.

4 ZÁVĚR

Dizertační práce se zabývá analýzou a přípravou 1–D nanostruktur prováděných skupinou povrchů a tenkých vrstev na Ústavu fyzikálního inženýrství Vysokého učení technického v Brně, která se poslední desetiletí intenzivně věnuje studiu nanostruktur z hlediska přípravy i jejich analýz.

Práce byla prováděna v součinnosti s výzkumným projektem **Struktury pro nanofotoniku a nanoelektroniku** (STRUNA) a projektem **OBVTUO2005005–RENATA–Výzkum aplikací technologie nanotrubek**. Zabývá se analýzou uhlíkových nanotrubic, zavádí výrobu stříbrných nanodrátků pomocí depozice do šablon a zaměřuje se na jejich charakterizaci metodami AFM, CAFM, SNOM a mikroreflexní spektroskopii.

Z výsledků měření uhlíkových nanotrubic mikroskopií AFM vyplývá závislost průměru nanotrubice na typu výrobního procesu. Tato skutečnost je potvrzena i ostatními autory [16, 17, 18]. Detailní měření mikroskopií STM prokázala, že v případě mnohostěnných uhlíkových nanotrubic informace o topografii a velikosti tunelového proudu zahrnuje i příspěvky od jednotlivých vnitřních vrstev nanotrubice [20]. Dále je z STM topografie změřené nanotrubice možné odhadnout deformace na povrchu nanotrubice a zda se jedná o kovový nebo polovodičový typ uhlíkové nanotrubice. Přesný typ nanotrubice (*armchair*, *zigzag*, *chiral*) nebylo možné určit. Vliv vnitřních vrstev na vodivost nanotrubice byla zjištěna v případě vodivostní atomární silové mikroskopie. U této mikroskopie byla oproti STM zjištěna nižší rozlišovací schopnost, která je způsobená především větším poloměrem křivosti na konci vodivě pokrytého AFM hrotu.

Po sérii testů byla zjištěna vylučovací rychlost stříbra a na základě průběhu elektrolytického proudu stanoveny optimální depoziční podmínky pro přípravu stříbrných nanodrátků z roztoku AgNO_3 . Nanodrátky o průměru 50 nm byly lokalizovány elektronovou mikroskopií a následně podrobeny geometrické analýze mikroskopií AFM. Bylo zjištěno, že jejich tvar a geometrické parametry odpovídají použité šabloně, přičemž asi 10% nárůst jejich poloměru, který byl pozorován i ostatními autory [26, 27], je způsoben deformací polykarbonátové membrány během růstu nanodrátků. Vodivostní mikroskopií AFM byla stanovena lokální vodivost nanodrátků a změřeny I – V charakteristiky. Z jejich průběhu vyplývá, že relativní velikost protékajícího proudu závisí na průměru nanodrátku, přičemž nanodrátky s menším průměrem vykazují nepatrně vyšší vodivost. Charakter křivky vodivosti se však nemění a vykazuje spíše polovodičové chování. Pro detekci lokalizovaných plasmonových rezonancí byla využita mikroreflexní spektroskopie a SNOM. Jejich přítomnost byla potvrzena na trsu nanodrátků, kde byla po úpravě dat ze spektrometru nalezena posloupnost intervalů vlnových délek, které odpovídají jednotlivým rezonančním módům lokalizovaných plasmonových polaritonů [31, 32]. Ozářením nanodrátku monochro-

matickým světlem v blízkém poli byla mapována intenzita prošlého a odraženého světla v transmisní a reflexní větvi mikroskopu SNOM. Srovnání experimentálních výsledků se simulací ideálního nanodrátu vykazuje značnou podobnost v rozložení intenzity na povrchu nanodrátu.

Přínosem této práce pro skupinu Povrchů a tenkých vrstev na ÚFI FSI je realizace a otestování vodivostní atomární silové mikroskopie CAFM a nově zavedené mikroskopie blízkého pole (SNOM). V případě CAFM byla ustanovena řada obecných kroků, jak dosáhnout a optimalizovat měření lokální vodivosti. V případě SNOM byla po sérii měření testovacích struktur aparatura použita pro detekci lokalizovaných plasmonových polaritonů. Autor také zavádí na ÚFI FSI výrobu stříbrných nanodrátů pomocí depozice do šablon.

Tématickými celky charakterizace uhlíkových nanotubic a výroby a charakterizace stříbrných nanodrátů se pod autorovým vedením zabývaly úspěšně obhájená bakalářská práce *Příprava kovových nanodrátu elektrochemickou depozicí* Bc. Mgr. Petra Ostrážka (2008), bakalářská práce *Studium uhlíkových nanotubic pomocí metody SPM* a diplomová práce *Tvorba a vlastnosti kovových nanovláken* Ing. Miroslavy Minarikové (2007, 2009).

LITERATURA

- [1] www.nt-mdt.com, WWW stránky firmy NT-MDT, výrobce AFM ramének a SFM mikroskopů, [cit. 1.12.2009].
- [2] www.veeco.com, WWW stránky firmy Veeco, výrobce AFM ramének a SFM mikroskopů, [cit. 1.12.2009].
- [3] V. L. Mironov, *Fundamentals of the scanning probe microscopy*, Russian Academy of Science, Nizhniy Novgorod, 2004, the textbook for students.
- [4] J. A. Stroscio, W. J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press Inc., 1993, p. 1–75, p. 96–145, ISBN: 1–12–674050–X.
- [5] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, 1994, p. 75–107, p. 181–227, ISBN: 0–19–509204–X.
- [6] U. Dürig, *Interaction sensing in dynamic force microscopy*, New Journal of Physics 2, 2000, p. 1.
- [7] R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surface Science Reports 47, 2002, p. 197.
- [8] Advance Probing System, *Fundamentals of Contact Resistance, Part I – Contact Theory*, prezentace, www.advancedprobing.com/pdfs/contact-resistance-1.pdf, 1999, [cit. 1.12.2009].
- [9] L. Novotny, B. Hecht, *Principle of Nano-optics*, Cambridge University Press, 2006, p. 134–248, ISBN: 0–511–16811–X.

- [10] H. He, N. J. Tao, *Electrochemical fabrication of metal nanowires*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2002, p. 1–18, ISBN: 1–58883-001–2.
- [11] <http://www.2spi.com/catalog/grids/tem-grids-pyser-sgi-graticules-h7.shtml>, [cit. 1.12.2009].
- [12] M. Urbánek, *Reflektometrie: vývoj a aplikace zařízení*, dizertační práce FSI VUT v Brně, 2007.
- [13] <http://www.tectra.de/hopg.htm>, [cit. 1.12.2009].
- [14] <http://www.spmtips.com/hopg>, WWW stránky firmy MicroMash, výrobce AFM ramének a HOPG grafitu, [cit. 1.12.2009].
- [15] T. Hertel, R. E. Walkup, P. Avouris, *Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces*, Physical Review B 58(20), 1998, p. 13870.
- [16] A. U. Yalovenko, *AFM investigation of carbon nanotubes*, www.ntmdt.com/data/media/files/publications/2003/08.08_a.u._yalovenko._afm_english.pdf, 2003, [cit. 1.12.2009].
- [17] S. Bellucci, G. Gaggiotti, M. Marchetti, M. Regi, *Atomic Force Microscopy Characterization of Carbon Nanotubes*, Journal of Physics: Conference Series 61, 2007, p. 99.
- [18] L. P. Biró, G. Márk, J. Gyulai, P. A. Thiry, *STM and AFM investigation of carbon nanotubes*, Materials Structure 6(2), 1999, p. 104.
- [19] L. C. Venema, J. W. G. Wildör, C. Dekker, R. E. Smalley, *STM atomic resolution images of single-wall carbon nanotubes*, Applied Physics A 66, 1998, p. 153.
- [20] M. Nordström, S. Nyrup, *Scanning tunneling microscopy measurements of carbon nanotubes*, experimental work for Molecular Nanotechnology, 2004.
- [21] A. Hassanien, A. Mrzel, D. Tománek, *Imaging the interlayer of multiwall carbon nanotubes using scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Applied Physics Letters 79(25), 2001, p. 4210.
- [22] L. Rispal, T. Ruland, Y. Stefanov, U. Schwalke, *Conductive AFM Measurements on Carbon Nanotubes and Application for CNTFET Characterization*, www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/210/1045.pdf, [cit. 1.12.2009].
- [23] J. Barek, F. Opekar, K. Štulík, *Elektroanalytická chemie*, Karolinum, 2005, ISBN: 80–246–1146–5.
- [24] P. W. Atkins, *Fyzikálná chémia*, STU v Bratislave, 1999, kapitola 29, ISBN: 80–227–1238–8.
- [25] <http://www.sterlitech.com/products/membranes/polycarbonate/PCTEMembrane.htm>, [cit. 1.12.2009].

- [26] E. C. Walter, M. P. Zach, F. Favier, R. M. Penner, *Metal nanowires arrays by electro-deposition*, ChemPhysChem 4, 2003, p. 131.
- [27] S. H. Hong, M. G. Kang, H. Y. Cha, D. Ahn, *Fabrication of one-dimensional devices by a combination of AC dielectrophoresis and electrochemical deposition*, Nanotechnology 19, 2008, p. 1.
- [28] <http://ttp.northwestern.edu/abstracts/viewabs.php?id=352&cat=179>, [cit. 1.12.2009].
- [29] P. Zu-Lin, S. Liang, *Electrical and Magnetic Properties of FeSi₂ Nanowires*, Chinese Physics Letter 25(11), 2008, p. 4113.
- [30] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, Ch. M. Lieber, *Nanowire electronic and optoelectronic devices*, Materials Today 9(10), 2006, p. 18.
- [31] H. Okamoto, K. Imura, *Near-field imaging of optical field and plasmon wavefunction in metal nanoparticles*, Journal of Material Chemistry 16, 2006, p. 3920.
- [32] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science+Business Media LLC, 2007, p. 5–88, ISBN: 0–387–33150–6.
- [33] E. S. Barnard, J. S. White, A. Chandran, M. L. Brongersma, *Spectral properties of plasmonic resonator antennas*, Optic Express 16, 2008, p. 16529.

PUBLIKACE AUTORA

Příspěvky v impaktovaných časopisech

- [I] F. Lopour, T. Šíkola, J. Spousta, D. Škoda, F. Matějka, R. Kalousek, *Application of AFM in Microscopy and in Fabrication of Micro/Nanostructures*, Surface and Interface Analysis 34(1), 2002, p. 352, ISSN: 0142-2421.
- [II] J. Červenka, R. Kalousek, M. Bartošík, D. Škoda, O. Tomanec, T. Šíkola, *Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation*, Applied Surface Science 253(5), 2006, p. 2373, ISSN: 0169-4332.
- [III] M. Bartošík, D. Škoda, O. Tomanec, P. Jánský, J. Zlámal; J. Spousta, T. Šíkola, *The influence of humidity on the kinetics of local anodic oxidation*, Journal of Physics: Conference Series 61(0), 2007, p. 75, ISSN: 1742-6588.
- [IV] J. Čechal, O. Tomanec, D. Škoda, K. Koňáková, T. Hrnčář, J. Mach, M. Kolíbal, T. Šíkola, *Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO₂ film*. Journal of Applied Physics 105(8), 2009, p. 84314, ISSN: 0021-8979.
- [V] M. Bartošík, D. Škoda, O. Tomanec, P. Jánský, J. Zlámal; J. Spousta, P. Dub, T. Šíkola, *Role of humidity in local anodic oxidation: A study of water condensation and electric field distribution*, Physical Review B 79(19), 2009, p. 195406, ISSN: 1098-0121.

Funkční vzorek

- [VI] D. Škoda, P. Ostřížek, M. Minariková, T. Šíkola, *Aparatura na výrobu kovových nanovláken*, funkční vzorek, 2009.

Příspěvky v ostatních časopisech

- [VII] F. Lopour, R. Kalousek, T. Šíkola, D. Škoda, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, Jemná mechanika a optika, roč. 46, č. 4, 2001, p. 133, ISSN: 0447-6441.
- [VIII] T. Šíkola, F. Lopour, R. Kalousek, D. Škoda, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, Československý časopis pro fyziku, roč. 51, č. 1, 2001, p. 33, ISSN: 0009-0700.
- [IX] T. Šíkola, F. Lopour, P. Bábor, V. Buš, D. Škoda, J. Duarte, *Application of SPM in surface studies and nanotechnology*, Jemná mechanika a optika, 2002, roč. 47, č. 6–7, p. 210, ISSN: 0447-6411.
- [X] R. Kalousek, D. Škoda, F. Lopour, T. Šíkola, *Simulace zobrazení povrchů pomocí bezkontaktní metody AFM*, Československý časopis pro fyziku, roč. 53, č. 2, 2003, p. 89, ISSN: 0009-0700.
- [XI] D. Škoda, F. Lopour, R. Kalousek, D. Burian, J. Sousta, F. Matějka, T. Šíkola, *Aplikace AFM v oblasti přípravy a studia nanostruktur*, Československý časopis pro fyziku, roč. 53, č. 2, 2003, p. 105, ISSN: 0009-0700.
- [XII] D. Škoda, R. Kalousek, O. Tomanec, M. Bartošík, L. Břínek, L. Šustr, T. Šíkola, *Studium optických vlastností nanostruktur pomocí mikroskopie blízkého pole*, Jemná mechanika a optika, roč. 54, č. 7–8, 2009, p. 219, ISSN: 0447-6441.

Příspěvky na národních a mezinárodních konferencích a seminářích

- [XIII] F. Lopour, T. Šíkola, D. Škoda, F. Matějka, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, 2. seminář o rastrovací tunelovací mikroskopii a příbuzných technikách, Lázně Bohdaneč 2000.
- [XIV] T. Šíkola, F. Lopour, R. Kalousek, D. Škoda, *A Study of Surfaces by STM/AFM*, Sborník 6. seminář Fyzika a chemie molekulárních systému, Chemická fakulta VUT v Brně, Brno 2000.
- [XV] R. Kalousek, T. Šíkola, F. Lopour, D. Škoda, V. Buš, *Noncontact Scanning Force Microscopy — a Computer Simulation of Resolution Limits*, poster ECASIA 01, Avignon (France) 2001, abstract p. 285.
- [XVI] F. Lopour, T. Šíkola, D. Škoda, *Fabrication of nanostructures by AFM local Oxidation*, Sborník příspěvků konference Nové trendy ve fyzice, Brno FEI VUT v Brně, Brno 2001, p. 394, ISBN: 80-214-1992-X.
- [XVII] F. Lopour, T. Šíkola, D. Škoda, *AFM – a Tool for a Study of Surfaces, Micro- and Nanostructures*, Materials Structure & Micromechanics of Fracture (MSMF–3), Brno Vutium, Brno 2001, p. 394, ISBN: 80-214-1892-3.
- [XVIII] F. Lopour, D. Škoda, *Vývoj a aplikace zařízení pro UHV SPM*, Juniormat 01 sborník, Brno FSI VUT v Brně, Brno 2001, p. 82.

- [XIX] F. Lopour, T. Šíkola, J. Spousta, R. Kalousek, F. Matějka, D. Škoda, *Application of AFM in Microscopy and in Fabrication of Micro/Nanostructures*, poster ECASIA 01, Avignon (France) 2001, abstract p. 320.
- [XX] R. Kalousek, T. Šíkola, V. Buš, D. Škoda, *Noncontact Scanning Force Microscopy – Principles and Simulations*, Sborník příspěvků konference Nové trendy ve fyzice, Brno FEI VUT v Brně, Brno 2001, p. 369, ISBN: 80-214-1992-X.
- [XXI] P. Hlaváček, D. Škoda, O. Salyk, *Surface Modification of Indium Thin Oxide*, Proceedings of 3rd international workshop Solid State Surfaces and Interfaces III, Comenius University Press, Bratislava (Slovakia) 2002, p. 22, ISBN: 80-223-1792-6.
- [XXII] R. Kalousek, D. Škoda, T. Šíkola, *AFM–zařízení pro mikroskopii povrchů a nanotechnologie*, zpravodaj CVS 11(2), Praha 2003, p. 47.
- [XXIII] M. Dohnal; M. Plešek, P. Tvarůžek, D. Škoda, T. Šíkola, *Characterization of polyolefinic hollow fibers membrane at a microscopic level*. Permea 2003 Proceedings of the Membrane Science and Technology Conference of the Visegrad Countries with Wider International Participation, Slovak Society of Chemical Engineering, Bratislava (Slovakia) 2003, p. 158, ISBN: 80-227-1922-6.
- [XXIV] D. Škoda, R. Kalousek, M. Bartošík, K. Maturová, T. Šíkola, *Fabrication of Nanostructures by AFM*, ECASIA'03 poster, Berlin (Germany) 2003, abstract p. 243.
- [XXV] R. Kalousek, D. Škoda, T. Šíkola, *Noncontact Atomic Force Microscopy–Simulated Images of Real Surface Structures*. ECASIA'03 poster, Berlin (Germany) 2003, abstract p. 80.
- [XXVI] D. Škoda, R. Kalousek, M. Bartošík, K. Maturová, T. Šíkola, *Fabrication of Nanostructures by AFM*, IVC 16 poster, Venecia (Italia) 2004, abstract p. 139.
- [XXVII] R. Kalousek, J. Červenka, M. Bartošík, D. Škoda, T. Šíkola, *Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation*, New Trend in Physics Brno VUT v Brně, Brno 2004. p. 226, ISBN: 80-7355-024-5.
- [XXVIII] M. Bartošík, J. Červenka, D. Škoda, K. Maturová, R. Kalousek, T. Šíkola, *AFM Nanolithography*, ISS summer school, poster, Tři Studně, 2005.
- [XXIX] R. Trivedi, D. Škoda, V. Čech, *AFM and nanoindentation analysis of plasma polymer films prepared from tetravinylsilane monomer*, New Perspectives of Plasma Science and Technology (CD medium), 2007, p. 1.
- [XXX] D. Škoda, O. Minariková, T. Šíkola, *Study of Carbon Structures by AFM and STM*, Nano'07, poster, Brno 2007.
- [XXXI] D. Škoda, M. Minariková, M. Bartošík, L. Lovicar, A. Vetushka, A. Fejfar, V. Matolín, P. Dub, T. Šíkola, *Characterization of silver 1–D nanostructures by local probe techniques*, ECOSS'26 poster, Parma (Italia) 2009.

Výzkumné zprávy

- [XXXII] D. Škoda, *Příprava nanostruktur lokální anodickou oxidací a její využití při studiu kvantových efektů*, grant FSI VUT v Brně, 2002.
- [XXXIII] D. Škoda, *Studium samouspořádaných vrstev, nanostruktur vytvořených lokální anodickou oxidací a mechanickým rytím*, grant FSI VUT v Brně, 2003.
- [XXXIV] D. Škoda, J. Čechal, P. Bábor, J. Spousta, T. Šíkola, *AFM, XPS and SIMS analysis of CNT*, výzkumná zpráva k projektu OBVTUO2005005–RENATA–Výzkum aplikací technologie nanotrubelek, 2006.
- [XXXV] D. Škoda, J. Spousta, T. Šíkola, *AFM analysis of CNT*, výzkumná zpráva k projektu OBVTUO2005005–RENATA–Výzkum aplikací technologie nanotrubelek, 2007.

5 CURRICULUM VITAE

David Škoda

Osobní údaje

Datum a místo narození: 21. prosince 1976, Ivančice
Adresa trvalého bydliště: Majrov 630, 664 11 Zbýšov u Brna

Vzdělání

dosud: doktorské studium oboru Fyzikální a materiálové inženýrství na FSI VUT v Brně.
2001: ukončeno magisterské studium oboru Fyzikální inženýrství FSI VUT v Brně, diplomová práce „Vývoj a testování UHV-kompatibilního mikroskopu AFM/STM“.
1996: Gymnázium Vídeňská 47, Brno, maturita.

Zaměstnání a pedagogická činnost

2006–dosud: vědecký pracovník na ÚFI FSI VUT v Brně.
2004– 2006: technický pracovník na ÚFI FSI VUT v Brně.
2002–dosud: výuka teoretických cvičení „Fyzika I a II“.

Zahraniční stáže

2000: čtyřměsíční pobyt na Salfordské univerzitě ve Velké Británii v rámci projektu ERASMUS. Vývoj a měření na mikroskopu AFM.
2001: měsíční pobyt na Technické univerzitě ve Vídni. Studium atomárních struktur železa na povrchu mědi pomocí STM za pokojových teplot.
2002: dvouměsíční pobyt na Technické univerzitě ve Vídni. Studium atomárních struktur železa na povrchu mědi pomocí STM za nízkých teplot.
2004: čtyřměsíční stáž na Weizmannově Institutu v Rehovotu, stát Izrael. Cílená modifikace samouspořádaných vrstev mikroskopií AFM.

David Škoda

6 SUMMARY

The thesis is aimed at the characterization of carbon nanotubes and silver nanowires by Scanning Probe Microscopy, namely Scanning Tunneling Microscopy (STM), Atomic Force Microscopy (AFM), Conductive AFM (CAFM) and Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM). Carbon nanotubes were analyzed by STM, AFM and CAFM microscopy. In a designed apparatus the silver nanowires were fabricated by template assisted deposition and were analyzed with respect to their geometry (AFM), local conductivity (CAFM) and optical properties (SNOM, microreflex spectroscopy). It was found that preferential type of carbon nanowires depends on the fabrication process. The measurements of local conductivity of the nanotubes revealed the similarity with the STM measurements. The AFM measurements of silver nanowires confirmed their growth inside the pores of polycarbonate template. Single nanowires exhibits the semiconducting behavior according to I–V measurement and localized plasmon resonances.